

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-225319

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
A 0 1 N 25/08			A 0 1 N 25/08	
59/16			59/16	A
				Z
59/20			59/20	Z
審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-61815

(22)出願日 平成8年(1996)2月23日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 埜田 博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番

地 猪子石住宅4棟301号

(72)発明者 砥綿 篤哉

愛知県名古屋市北区八代町2丁目109番地

八代寮304号

(72)発明者 山東 陸夫

愛知県名古屋市緑区鳴子町5丁目41番地

(74)指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、耐久性の面からも優れた特性を示す光触媒粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の光触媒粒子は、少量のアルコールを添加した疎水性有機溶媒中に水を表面に吸着させたチタニア粒子を分散させ、金属アルコキシドを溶解した疎水性有機溶媒を加えることにより、チタニア粒子表面で金属アルコキシドによる局所的な加水分解を起こさせて光触媒として不活性なセラミックスを島状に担持させたものである。

【効果】有機繊維やプラスチックなどに練り込んで使用する場合、接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、繊維やプラスチック自身の分解を生じることなく、光の照射によって環境浄化を行うことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニア粒子の表面に光触媒として不活性なセラミックスを島状に担持したことを特徴とする光触媒粒子。

【請求項2】 チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを特徴とする請求項1記載の光触媒粒子。

【請求項3】 光触媒として不活性なセラミックスがアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、アモルファスのチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒粒子。

【請求項4】 チタニアの結晶形がアナターゼであることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒粒子。

【請求項5】 少量のアルコール及び必要に応じアミン類を添加した疎水性有機溶媒中に水を表面に吸着させたチタニア粒子を分散させ、金属アルコキシドを溶解した疎水性有機溶媒を加え、該チタニア粒子表面で金属アルコキシドによる局所的な加水分解を起こさせ、光触媒として不活性なセラミックスを表面に島状に担持させることを特徴とする光触媒粒子の製造方法。

【請求項6】 疎水性有機溶媒に溶解した金属アルコキシドの濃度が0.1～20重量%であることを特徴とする請求項5記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項7】 チタニア粒子が白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を表面に担持したものであることを特徴とする請求項5記載の光触媒粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加され、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなどの環境浄化材料として用いられる光触媒粒子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、居住空間や作業空間での悪臭や自動車の排気ガスなどの有害物質による汚染が深刻な問題となっている。また、生活排水や産業廃水などによる水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法などの水処理法では処理が難しい有機塩素系の溶剤やゴルフ場の農薬などによる水源の汚染なども広範囲に進行しており、環境汚染が重大な社会問題となっている。

【0003】従来、悪臭防止法あるいは空気中の有害物質の除去法として、酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収あるいは吸着させる方法がよく行われているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題で、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠す方法もあるが、芳香剤の臭いが食

品に移ったりして芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている（例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、p136（1984））。

【0004】チタニアに光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。チタニアのこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染物質、空気中の有害物質や悪臭などの分解除去を行うことができる。この方法はチタニアと光を利用するだけで繰り返し使用でき、反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。

【0005】しかし、これまで行われてきたチタニア光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として粉末のものがそのまま用いられていた（例えば、A. L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol. 82, 404 (1983), H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol. 25, 1589 (1992), 久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12 (1990)）。そのため、使用後の光触媒の回収が困難など、取扱いや使用が難しく、なかなか実用化できなかった。そこで、チタニア光触媒を取扱いの容易な繊維やプラスチックなどに練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック自身も分解されてしまうため、極めて劣化しやすく、繊維やプラスチックのような形で使用が不可能であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的に安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、耐久性の面からも優れた特性を有する光触媒粒子及びその製造方法の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、チタニア粒子の表面に水を吸着させ、この水を利用して金属アルコキシドを該粒子表面において加水分解し、反応生成物である光触媒として不活性なセラミックスを該粒子表面に島状に付着させることによって製造した光触媒粒子が、有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、光の照射によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質

あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を容易に分解除去し、しかも有機繊維やプラスチックと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、繊維やプラスチック自身の分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】本発明におけるチタニア粒子の表面に光触媒として不活性なセラミックスを島状に担持する方法をもう少し詳しく述べると、少量のアルコール及び必要に応じアミンを添加してある疎水性有機溶媒中に水を表面に吸着させたチタニア粒子を分散させ、金属アルコキシドを溶解した疎水性有機溶媒を加え、該粒子表面で金属アルコキシドの局所的な加水分解を起こさせた後、乾燥後、焼成して表面に反応生成物である光触媒として不活性なセラミックスを島状に形成させたものである。

【発明の実施の形態】

【0008】本発明においてチタニア粒子への水の吸着は、水蒸気をチタニア粒子に供給することなどによって行われ、水温あるいは水蒸気圧や吸着時間を調節することにより、チタニア粒子への給水量をコントロールすることができる。チタニア粒子への給水量は、チタニア粒子表面に島状に担持するセラミックスの量を決定するものであるから、金属アルコキシドの加水分解を起こさせてセラミックスを得るために必要な量を吸着させる必要がある。逆に言えば、島状に担持する光触媒として不活性なセラミックスの量を、チタニア粒子への給水量を調節することによって、任意にコントロールすることができる。したがって、それによって有機繊維やプラスチックなどに練り込んで使用した場合の有機繊維やプラスチックの劣化しにくさ及びチタニア粒子の光触媒活性をコントロールすることができる。通常、チタニア粒子への給水量としては、チタニア粒子の表面積 1m^2 当り、 $0.1\sim 30\text{mg}$ の範囲が好ましく、それ以上多くするとチタニア粒子の表面が全てセラミックスに覆われてしまうため、光触媒活性がほとんどなくなってしま

う。

【0009】本発明におけるチタニア粒子としては、結晶形がアナターゼのものやルチルのもの、ブルックライトのもの、非晶質のもの、それらの混ざったものなど、いろいろなものが挙げられるが、アナターゼのみから成っているものが特に好ましい。

【0010】本発明に用いられる疎水性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、クロシンまたはヘキサン等の石油留分が挙げられる。また、この溶媒に添加するアルコールとしては炭素原子数が2から5のもの、具体的には、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール等が挙げられ、疎水性有機溶媒に対する添加量としては、 $2.5\sim 10\text{vol}\%$ が好ましい。

【0011】本発明に用いられるチタニア粒子の表面に担持される、光触媒として不活性なセラミックスの原料となる金属アルコキシドとしては、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウムなどのアルコキシドが挙げられる。その中には反応性が低いアルコキシドと反応性が高いアルコキシドがあり、前者としては珪素エトキシドが、後者としては珪素メトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムブトキシド、ジルコニウムブトキシド、マグネシウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシドなどが代表的なものである。その使用量として、反応性が低いアルコキシドは、チタニア粒子に対して $5\sim 20$ 重量%、反応性が高いアルコキシドは $0.1\sim 10$ 重量%が好ましい。

【0012】反応性が低いアルコキシドを用いる場合には、触媒としてアミン類を添加することが望ましい。このようなアミンとして、例えば、イソプロピルアミン、 n -ヘキシルアミン、ジデシルアミン、ジオクチルアミン、トリ- n -オクチルアミン等を挙げることができ、その使用量は、 $0.005\sim 0.05\text{mol/l}$ の範囲が好ましい。

【0013】本発明方法を実施するには、まず、前記アルコール添加の疎水性有機溶液を超音波またはスターラにより激しく攪拌しているところへ含水したチタニア粒子を加え、粒子表面で加水分解反応を起こさせる。反応時間は、反応性の低いアルコキシドを使用する場合には、数時間から数十時間、反応の高いアルコキシドを使用する場合には数分から数時間である。疎水性有機溶剤中への含水したチタニア粒子の投入量は、該有機溶媒 1 当り 100g 以下とすることが望ましい。また、この時、疎水性有機溶剤中に含まれる金属アルコキシドの量は、チタニア粒子に吸着されている水により化学量論的に完全に加水分解されると予想される量の数分の一から数十倍、即ち、反応性の高いアルコキシドの場合、数分の一から数倍、反応性の低いアルコキシドの場合、数倍から数十倍が望ましい。

【0014】次に、金属アルコキシドの加水分解反応により粒子表面の吸着水が消費されて、金属酸化物による粒子表面への被覆が終了した後、遠心分離によりチタニア粒子と未反応金属アルコキシドを含んだ有機溶剤を分離し、さらに有機溶剤により数回洗浄することによりチタニア粒子から未反応アルコキシドを除去する。洗浄終了後、チタニア粒子をメチルアルコールなどの表面張力の小さい溶剤に分散させ、真空乾燥器などにおいて、低温で溶剤を徐々に蒸発させ、さらに $100\sim 200^\circ\text{C}$ 程度で真空乾燥する。乾燥したチタニア粒子に有機質が付着している場合には、空気中において $300\sim 400^\circ\text{C}$ で有機質を酸化分解させる。最後に、焼成を行うことにより、表面に光触媒として不活性なセラミックスを島状に担持したチタニア粒子が得られる。

【0015】本発明の光触媒粒子を製造する際の焼成温度は、アモルファスのチタニアを担持させる場合で400℃以下、それ以外のセラミックスを担持させる場合には600℃以下、最大でも700℃以下が好ましい。焼成温度が高いとセラミックスの粒成長が起こり、島の高さが高くなるが、焼成温度が700℃より高い場合には、チタニアが光触媒として低活性なルチルの結晶形に変わるため、好ましくない。また、上記手順の最初の段階の疎水性有機溶剤にアルコールを添加しなかった場合には、チタニア粒子の表面に島状に担持されるべき光触媒として不活性なセラミックスが、表面に担持されないで、チタニア粒子から分離した粉体の状態になってしまい、非常に不都合となる。

【0016】こうして得られた本発明による光触媒粒子は、チタニア粒子の表面に光触媒として不活性なセラミックスが島状に付着しているため、有機繊維やプラスチックなどに練り込んで使用する場合、有機繊維やプラスチックと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであり、繊維やプラスチック自身の分解を生じることなく、悪臭やNO_xなどの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を吸着し、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光の照射によってチタニアに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速に、かつ連続的に分解除去することができ、抗菌抗かびにも使用できる。しかも、光を照射するだけで、低コスト・省エネルギー的にかつメンテナンスフリーで使用できる。そして、その表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属を担持した場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果や抗菌抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。

【0017】本発明による光触媒粒子は、ポリエチレンやナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキッド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キッチン、デンプンシートなど、あらゆる種類の有機繊維やプラスチックあるいはそれらの共重合体に適用可能である。

【0018】

【実施例】本発明の実施例の内で特に代表的なものを以下に示す。

【0019】実施例1

ヘキサン約100mlに、まずイソプロピルアルコール

10vol%を加えて混合した後、単位表面積当り11mgの水を吸着させた粒径約100nm、BET比表面積14m²/gのアナターゼ型チタニア3gを加え、超音波により粉体を分散させ、チタニウムイソプロポキシド1.2mlを溶解させたヘキサン溶液20mlを滴下した。さらに、スターラーにより240rpmでかき混ぜながら25℃において5時間反応させた。この反応生成物を超音波処理によって分散させ、ヘキサンで3回、メタノールで3回洗浄し、常温で乾燥させた後、さらに350℃で焼成した。その結果、径約2nmの島状のアモルファスのチタニアを表面に担持したチタニア粒子が得られた。得られた粒子をポリプロピレンに練り込み、繊維に紡糸して防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、10倍以上の寿命が得られた。

【0019】実施例2

リグロイン約120mlに珪素エトキシド24mlとイソプロピルアミン0.01mol/l、イソプロパノール10vol%を加えて溶解した後、単位表面積当り2mgの水を吸着させた粒径約20nm、比表面積65m²/gのアナターゼ型チタニア3gを加えて超音波で分散させ、スターラでかき混ぜながら25℃で48時間反応させた。反応生成物をリグロインにより3回、さらにメタノールにより3回洗浄し、常温で乾燥させた後、450℃で焼成し、シリカで被覆されたチタニア粒子を得た。この粉体は、分析電子顕微鏡による観察の結果、径約2nmのシリカ超微粒子により島状に被覆されたチタニア粒子であった。得られた粒子をシリコン樹脂に練り込み、シートに成形して、タバコの煙などによる汚れ分解除去用シートとして使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、汚れの分解除去効果はほとんど変わらず、15倍以上の寿命が得られた。

【0020】実施例3

キシレン約150mlにジルコニウムプロポキシド30mlとn-ヘキシルアミン0.01mol/l、n-プロパノール10vol%を加えて溶解した後、単位表面積当り2mgの水を吸着させた粒径約40nm、BET比表面積55m²/gの70%アナターゼ型30%ルチル型のチタニア3gを加えて超音波で分散させ、スターラでかき混ぜながら25℃で48時間反応させた。反応生成物をキシレンにより3回、さらにメタノールにより3回洗浄し、常温で乾燥させた後、450℃で焼成した。得られた粉体について分析電子顕微鏡観察を行った結果、径約8nmのジルコニア超微粒子で島状に被覆されたチタニア粒子であった。得られた粒子をシリコン樹脂に練り込み、シートに成形して、空気中のNO_xの分解除去用シートとして使用した結果、処理しないチタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、NO_xの

分解除去効果はほとんど変わらず、10倍以上の寿命が得られた。

【0021】実施例4

トルエン約100mlに、まずイソプロピルアルコール5vol%を加えて混合した後、単位表面積当り2mgの水を吸着させた粒径約100nm、BET比表面積32m²/gのアナターゼ型チタニア3gを加え、超音波により粉体を分散させ、アルミニウムイソプロポキシド1.2mgを溶解させたトルエン溶液20mlを滴下した。さらに、スターラーにより300rpmでかき混ぜながら25℃において5時間反応させた。この反応生成物を超音波処理によって分散させ、トルエンで3回、メタノールで3回洗浄し、常温で乾燥させた後、さらに450℃で焼成した。その結果、径約1nmの島状のアルミナを表面に担持したチタニア粒子が得られた。得られた粒子をポリエステルに練り込み、繊維に紡糸して防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約5倍の寿命が得られた。

【0022】実施例5

実施例4におけるチタニア粒子の含水量を単位表面積当り3mg、焼成温度を500℃に代えて同様の操作を行い、得られた粉体について分析電子顕微鏡観察を行った結果、径約3nmのアルミナ超微粒子で島状に被覆されたチタニア粒子であった。得られた粒子をポリエステルに練り込み、同様に防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約10倍の寿命が得られた。

【0023】実施例6

実施例4におけるチタニア粒子の含水量を単位表面積当り4mg、焼成温度を550℃に代えて同様の操作を行い、得られた粉体について分析電子顕微鏡観察を行った結果、径約5nmのアルミナ超微粒子で島状に被覆されたチタニア粒子であった。得られた粒子をポリエステルに練り込み、同様に防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果はほとんど変わらず、約15倍の寿命が得られた。

【0024】実施例7

実施例4におけるチタニア粒子の含水量を単位表面積当り11mg、焼成温度を600℃に代えて同様の操作を行い、得られた粉体について分析電子顕微鏡観察を行った結果、径約10nmのアルミナ超微粒子で島状に被覆されたチタニア粒子であった。得られた粒子をポリエステルに練り込み、同様に防臭繊維として使用した結果、アナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、防臭効果は若干低下したが、約25倍の寿命が得られた。

【0025】実施例8

ベンゼン約150mlにマグネシウムエトキシド15mgとジオクチルアミン0.02mol/l、エタノール10vol%を加えて溶解した後、単位表面積当り3mgの水を吸着させた粒径約20nm、BET比表面積65m²/gの銀担持のアナターゼ型チタニア3gを加えて超音波で分散させ、スターラーでかき混ぜながら25℃で48時間反応させた。反応生成物をベンゼンにより3回、さらにメタノールにより3回洗浄し、常温で乾燥させた後、450℃で焼成し、マグネシアで被覆されたチタニア粒子を得た。この粉体は、分析電子顕微鏡による観察の結果、径約1nmのマグネシア超微粒子により島状に被覆された銀担持のチタニア粒子であった。得られた粒子をポリエチレンに練り込み、シートに成形して抗菌抗かびシートとして使用した結果、銀担持のアナターゼ型チタニアをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、抗菌抗かび効果はほとんど変わらず、15倍以上の寿命が得られた。

【0026】

【発明の効果】本発明は以上説明したように、悪臭や空気中の有害物質、汚れの分解除去あるいは廃水処理や浄水処理、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的に安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどによって添加されて使用された場合、耐久性の面からも優れた特性を有する光触媒粒子及びその製造方法の提供を目的としたものである。本発明に用いられる酸化チタンは塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使用され、食品添加物としても認められており、安価で耐候性や耐久性に優れ、無毒かつ安全など、数多くの利点を持っている。本発明による光触媒粒子は、表面に水を吸着させたチタニア粒子を少量のアルコールを添加した疎水性有機溶媒中に分散させ、金属アルコキシドを溶解した疎水性有機溶媒を加えるという簡単な方法によって製造され、チタニア粒子への水の吸着量を調節することによって、表面に島状に担持する光触媒として不活性なセラミックスの量をコントロールすることができる。本発明による光触媒粒子は有機繊維やプラスチックなどに練り込んで使用され、電灯あるいは太陽光などの光を受けてフィルター表面の酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭やタバコの煙、NO_x、SO_xなどの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を分解するほか、MRSAなどによる院内感染の防止、汚れの防止などの居住環境の浄化を効率良く行うことができる。しかも、有機繊維やプラスチックと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、繊維やプラスチックの分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができる。本発明による光触媒粒子を練り込んだ有機繊維やプラスチックは、自動車の車内や居間や台所、トイレなどの脱臭、廃水処理、プールや貯水の浄化だけでなく、菌や

カビの繁殖防止、食品の腐敗防止を効果的に行うことができるなど、幅広い用途に適用でき、化学薬品やオゾンのような有毒な物質を使用せず、光を照射するだけでよ*

*く、電灯の光や自然光でもよいため、低コスト・省エネルギー的かつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 9/00			A 6 1 L 9/00	Z
			9/01	E
B 0 1 D 53/94			B 0 1 J 21/06	M
B 0 1 J 21/06				Z A B A
	Z A B		23/06	M
23/06			23/38	M
23/38			23/50	M
23/50			23/72	M
23/72			31/06	M
31/06			B 0 1 D 53/36	1 0 2 C

(72)発明者 加藤 一実
愛知県愛知郡東郷町和合ヶ丘2丁目15番地の3